

Sonja Annastiina Heikkilä

# MATERIAALIEMISSIOIDEN ANALYYSIMENETELMÄ

Tekniikka ja liikenne  
2011

## ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on tehty Vaasan ammattikorkeakoulun ympäristötekniikan koulutusohjemaan Yrkeshögskolan Novialle. Työn tilaajana on Kluck 2- projekti, jossa toimivat Yrkeshögskolan Novia ja Uumajan yliopisto.

Työ aloitettiin marraskuussa 2010 ja saatiin valmiiksi toukokuussa 2011. Työ käsitti yli 200 yksittäistä näytteen mittausta ja suuri osa ajasta kuluikin laboratorio-työskentelyyn.

Tahdon kiittää ohjaajiani Pekka Sténiä sekä Annika Gladeria saamastani avusta ja ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää Yrkeshögskolan Novian laboratorioinsinööri Minna Lundbergiä.

Vaasassa 2.5.2011

Sonja Heikkilä

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

## TIIVISTELMÄ

Tekijä	Sonja Heikkilä
Opinnäytetyön nimi	Materiaaliemissioiden analyysimenetelmä
Vuosi	2011
Kieli	suomi
Sivumäärä	34 + 2 liitettä
Ohjaaja	Pekka Stén

---

Tämä opinnäytetyö on tehty Yrkeshögskolan Noviassa Kluck 2 -projektille. Työn tarkoituksena oli kehittää ja validoida analyysimenetelmä, jolla voidaan tutkia rakennusmateriaalien VOC-emissioita. Lisäksi työssä on kerrottu rakennusmateriaaleista haihtuvien aineiden vaikutuksesta sisäilmaan ja ihmisten terveyteen. Sisäilman ongelmiin on alettu kiinnittää paljon huomiota. On myös huomattu ns. sekundääriset emissiot, joita emittoituu kosteuden vaikutuksesta materiaaleista. Näitä sekundääriemissioita tulisi jatkossa tutkia tarkemmin.

Työssä on käytetty hyödyksi olemassa olevia standardimenetelmiä mahdollisimman pitkälle. Alkuperäinen tarkoitus oli kehittää menetelmä, jossa rakennusmateriaaleista saataisiin suora desorptio. Työn aikana kuitenkin kehitettiin uusi mittausmenetelmä, jota on tarkoitettu jatkossa käyttää Novian laboratorion tekemissä tutkimuksissa. Tällä hetkellä laboratoriossa tutkitaan paljon sisäilmanäytteitä, ja materiaalien testaamisella pyritään saamaan tarkempaa tietoa testatuista kohteista.

Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä, joka sopisi mahdollisimman hyvin projektin tarpeisiin. Tämän vuoksi olemassa olevista standardimenetelmistä muokattiin menetelmä, joka soveltui paremmin projektin tarpeisiin. Muokattaessa menetelmää sen tarkkuus saattaa hieman heikentyä, mutta esimerkiksi helppokäyttöisyyttä ja lyhyempää kestoa pidettiin tärkeäimpinä ominaisuuksina.

Analyysin kehittäminen onnistui hyvin, mutta sen käyttäminen laboratoriossa vaatii vielä lisää testaamista. Tuloksia tulisi arvioida vertailemalla ilmanäytteiden ja materiaalinäytteiden emissioprofileja.

---

Avainsanat	VOC, emissio, validointi, rakennusmateriaali, analyysimenetelmä
------------	---

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES  
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

## ABSTRACT

Author	Sonja Heikkilä
Title	Analysis Method for Material Emissions
Year	2011
Language	Finnish
Pages	34 + 2 Appendices
Name of Supervisor	Pekka Stén

---

This thesis was made for Yrkeshögskolan Novia in Kluck 2 -project. The purpose was to develop a new laboratory analysis method for testing VOC-emissions from building materials. This thesis includes also more information about how compounds emitting from building materials and poor quality of indoor air can affect human health. In recent decades there has been increasing concern towards indoor air problems. In such studies secondary emissions which are emitted together with moisture have been noticed. In future, it is important to concentrate more to these secondary emissions.

In this thesis standardized measuring methods have been used as far as possible. The original plan was to develop a new method where it would be possible to get a direct desorption from the building materials. After all, during the process there was developed a new method, which is now ready to be used in Novias laboratory's research. At the moment the indoor air samples are an important part of Novias environment laboratory's work. By testing also building materials it could be possible to focus renovations to the right place.

The purpose of this work was to develop a method, which would fill the needs of Kluck 2 -project. For this reason, the existing standards were changed to accomplish this new method. By modifying the method, accuracy can decrease but e.g. it will be easier to use and it takes less time to carry out.

The results were very promising, but still it needs more testing. Samples from air and materials should be compared to evaluate the accuracy of this method.

---

Keywords	VOC, Emission, Validating, Building material, Analysis method
----------	---

# SISÄLLYS

ALKUSANAT

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1	JOHDANTO .....	10
2	TYÖN TAVOITE.....	11
3	SISÄILMA-ANALYYSIT .....	13
3.1	Sisäilma ja materiaalien päästöt.....	13
3.2	Sick building syndrome, SBS .....	15
4	MATERIAALIANALYYSIMENETELMÄT .....	16
4.1	Käytetyt menetelmät .....	16
4.1.1	ISO 16000 .....	17
4.1.2	ASTM .....	18
4.1.3	ECA Report No. 8.....	18
4.1.4	Markes Thermal Desorption Technical Support .....	19
4.2	M1-päästöluokitus.....	19
5	MENETELMÄKEHITYS .....	21
5.1	Laitteisto ja sen toiminta .....	21
5.2	Näytteenotto ja näytteiden käsittely .....	23
5.3	Standardisuora .....	23
5.4	Suora desorptio .....	23
5.5	Putkikammiomenetelmä.....	24
5.6	Menetelmän validointi.....	25
5.7	Valvontakortti .....	26
6	TULOKSET .....	28
6.1	Suora desorptio .....	28
6.2	Putkikammiomenetelmä.....	29
6.3	Validointi.....	30
7	JOHTOPÄÄTÖKSET JA ARVIOINTI .....	32
7.1	Luotettavuus .....	32
7.2	Käyttökelpoisuus.....	32
7.3	Johtopäätökset.....	32

LÄHTEET .....	33
LIITTEET	

**KUVIO- JA TAULUKKOLUETTELO**

<b>Kuva 1.</b>	Laitteisto	s. 21
<b>Kuva 2.</b>	Puhdistuslaitteen käyttö	s. 25
<b>Kuva 3.</b>	X-kortti eli ”ominaisuuskortti”	s. 26
<b>Kuva 4.</b>	Valvontakortti	s. 27
<b>Kuva 5.</b>	Suora desorptio eristevillasta, kolme rinnakkaista näytettä	s. 28
<b>Kuva 6.</b>	Mustalla putkikammio-näyte, sinisellä suora desorptio –näyte.	s. 29

**LIITELUETTELO**

**LIITE 1.** Työohje materiaalinäytteiden analysointiin TD-GC-MS-laitteella Novian laboratoriossa

**LIITE 2.** Kromatogrammit



## KÄYTETYT LYHENTEET JA SANASTO

ASTM	American Society for Testing and Materials
CRS	Certified Reference Standard
ECA	European Concerted Action
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell
GC	Gas Chromatography, kaasukromatografi
IARC	International Agency for Research on Cancer
ISO	International Organization for Standardization
M1	Rakennusmateriaalien laatuluokitus
MS	Mass Spectrometer, massaspektrometri
POM	Particulate Organic Matter, hiukkasmainen orgaaninen aines
PVC	Polyvinyylikloridi
SBS	Sick Building Syndrome
SVOC	Semi Volatile Organic Compound, puolihaihtuva yhdiste
TD	Thermal Desorption, terminen desorptio
Teflon liner	Tefloninen sisusputki
TVOC	Total Volatile Organic Compound, haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärä
VOC	Volatile Organic Compound, haihtuva orgaaninen yhdiste
VVOC	Very Volatile Organic Compound, erittäin haihtuva orgaaninen yhdiste

## 1 JOHDANTO

Sisäilmaongelmiin on alettu kiinnittää yhä enemmän huomiota, sillä huono sisäilma vaikuttaa ihmisten terveyteen. Myös rakennusmateriaaleista emittoituvien aineiden vaikutusta ihmisen terveyteen on alettu tutkia tarkemmin. Uusien rakennusmateriaalien M1-päästöluokitus on Suomessa jo hyvin toimiva järjestelmä, mutta vanhempien materiaalien emissioihin tulisi kiinnittää enemmän huomiota. Emissioita saattaa aiheutua kosteus- tai homevaurioista, joten VOC-analyysit ovat hyvä karkea indikaattori mahdollisia ongelmia epäiltäessä ja tutkimuksia aloitettaessa.

Työn tarkoituksena oli kehittää ja validoida menetelmä home- ja kosteusvaurion kärsineiden rakennusten rakennusmateriaalien emissioiden määrittämiseen. Työssä keskityttiin eristevilloihin, lastulevyyn sekä kipsilevyyn. Jos analyysiä käytetään jatkossa sisäilmaongelmien tutkimisessa, tulee sen olla validoitu. Nykyiset standardien mukaiset menetelmät kestävät useita päiviä, joten tavoitteena on saada aikaan menetelmä, joka antaisi mahdollisimman luotettavia tuloksia lyhyemmässä ajassa.

Näytteet analysoitiin laitteella, jossa on yhdistettynä terminen desorptio, kaasukromatografi sekä massaspektrometri. Työn aikana tutkittiin onko näytteet paras analysoida suoraan vai tulisiko niitä esikäsitellä. Desorptio on suunniteltu tehtäväksi mahdollisimman lähellä normaalia huoneenlämpötilaa, jotta saataisiin informaatiota normaalioloissa tapahtuvasta yhdisteiden haihtumisesta. Analysoitavat näytteet on kerätty Kluck 1 - ja 2 -projektien puitteissa Vaasan lähistöltä. Osassa kohteista on tehty home- tai kosteusvaurioista johtuvaa remontointia.

Validointi on tärkeä osa uuden menetelmän kehittämistä. Validointi suoritettiin valmistamalla validointiliuos, joka analysoitiin erillisen ohjeen mukaan. Validoinnin jälkeen järjestelmää tarkkaillaan valvontakortin avulla, johon kirjataan standardisuorasta tietty tolueenin pitoisuus. Järjestelmän valvontaa varten säännöllisin väliajoin analysoidaan myös CRS-putkia.

## 2 TYÖN TAVOITE

Tällä hetkellä Novian laboratoriossa analysoidaan melko paljon ilmanäytteitä TD-GC-MS-laitteella. Myös sisätiloista otetuille hominäytteiden määrittelykselle on paljon kysyntää. Sisäilmaongelmien tutkiminen ja tietoisuus näistä ongelmista on lisääntynyt viime aikoina. Tämän työn tarkoituksena on tutkia mahdollisuutta mitata haitallisia aineita suoraan rakennusmateriaaleista.

Tällä hetkellä laboratoriossa tehdään joillekin materiaalinäytteille emissiotutkimusta ns. kammiolla, joka perustuu ISO 16000-9 -standardiin. Tämä menetelmä on kuitenkin hyvin pitkäkestoinen, 3–28 päivää, joten se ei sovellu suurempien näyteryhmien tutkimiseen. Lisäksi kammiot tulevat puhdistaa pesemällä se jokaisen käytön välillä. Tämän vuoksi tarkoituksena oli kehittää menetelmä, jolla voitaisiin helpommin ja nopeammin tutkia materiaalinäytteitä.

Kluck 2 -projektin tarkoituksena on tehdä monitieteellistä yhteistyötä puhtaamman sisäilman puolesta Merenkurkun molemmin puolin. Kluck 2 on aloitettu 2008 ja se jatkuu vuoden 2011 loppuun. Aiemmin järjestetty Kluck 1 toimi 2004–2007. Tavoitteena on kehittää osaamiskeskus KOMIN, joka toimii Merenkurkun alueella. KOMINin tavoitteena on kerätä yhden katon alle mahdollisimman paljon tietoa sisäilmasta ja terveydestä. Kluck 2 -projekti toimii yhteistyössä Yrkeshögskolan Novian sekä Uumajan yliopiston kanssa. Projektin rahoittajana toimii lisäksi Euroopan Unionin Botnia-Atlantica -hanke, Pohjanmaan liitto sekä Länsstyrelsen Västerbotten.

Kluck 2 koostuu 9 erilaisesta osiosta; osaamiskeskuksesta, kosteushaitoista, ilmanpuhtaudesta, terveydestä, ilmakemiasta, kouluista, ympäristöherkkydestä, älykkästä ohjaamisesta sekä arkkitehtuurista.

Kluck 1 ja 2 -projekteissa on kerätty sisäilma- ja rakennusmateriaalinäytteitä Vaasan lähistöllä sijaitsevista kouluista. Osa sisäilmanäytteistä on analysoitu jo projektin aiemmissa vaiheissa ja nyt on tarkoitus kehittää luotettava menetelmä materiaalinäytteiden analysointiin. Osa kohteista on kärsinyt kosteus- ja homeongelmista. /1/

Tavoitteena on saada toimiva menetelmä, jonka avulla voitaisiin määrittää sisäilmanäytteissä olleiden epäpuhtauksien lähteet. Kehittämisessä tulee myös ottaa huomioon laboratorion tarpeet, mikä tarkoittaa mahdollisimman tarkan analyysimenetelmän käyttämistä.

### 3 SISÄILMA-ANALYYSIT

#### 3.1 Sisäilma ja materiaalien päästöt

Uusista materiaaleista emittoituvia kemikaalipäästöjä kutsutaan primääriemissioiksi /2/. Kosteus vaikuttaa hyvin merkittävästi yhdisteiden pitoisuuksiin, sillä suureneva kosteuspitoisuus lisää materiaaleista tapahtuvaa haihtumista. Kosteuden vaikutuksesta tapahtuvaa emittoitumista kutsutaan sekundääriemissioiksi, ja nämä ovat erityisen ärsyttäviä /1/. Kuitenkin kuivissa olosuhteissa monet rakennus- ja sisustusmateriaalit pystyvät absorboimaan epäpuhtauksia itseensä toimien ns. toissijaisena lähteenä, mahdollisesti pitkäänkin. /4, 137–138/

Aineiden analysoimista haittaa joidenkin yhdisteiden kyky muuttua ympäristöolosuhteiden vaikutuksesta (lämpötila, otsoni) toisiksi yhdisteiksi. Sisäilmasta on kuitenkin pystytty analysoimaan jopa 50–300 erilaista orgaanista yhdistettä. /4, 137–138/

Osa VOC-lähteistä on hyvin lyhytikäisiä (lakat, maalit), mutta osa lähteistä saattaa vaikuttaa sisäilman laatuun pitkiäkin aikoja. Esimerkiksi PVC-muovimatosta saat-  
taa haihtua terveydelle haitallisia pehmitinaineita sekä lisä- ja apuaineita. Märän betonin päälle asennettu muovimatto voi vapauttaa huoneilmaan TXIB:tä (2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaalidiolodi-isobutyraatti), joka tarpeeksi suurilla pitoisuuksilla aiheuttaa erilaisia ärsytysoireita, kuten silmä-, nenä- ja kurkkuoireita /2/. TXIB:n ohella muita uusien astmaatikkojen asuinnoista usein löytyneitä yhdisteitä ovat 1-butanoli, 2-etyyliheksanoli, fenoli, mentoli sekä butyyliasetaatti /1/. Rakentamisaikainen kosteus tai muu kosteusvaurio voivat aiheuttaa rakennusmateriaalien kemiallista hajoamista ja siten lisätä VOC-pitoisuutta. /4, 137–138/

Sisäilmassa esiintyvien yhdisteiden määrää voidaan kuvata haihtuvien orgaanisten aineiden pitoisuuksien määrällä ja tulokset ilmoitetaan terminä TVOC (kaikki haihtuvat orgaaniset yhdisteet). TVOC-arvoon lasketaan mukaan yhdisteet, joiden retentioajat sijaitsevat heksaanin ja heksadekaanin välissä. Kohonnut TVOC-pitoisuus (esimerkiksi yli 600 µg/m<sup>3</sup>) voi kertoa kemiallisten aineiden epätavalli-

sen korkeasta arvosta ja tarkemmat yksittäisten aineiden määritykset voivat olla tarpeen. Tavoite uusissa rakennuksissa on  $200\text{--}300\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ . /4, 137–138/

Sisäilmassa olevat orgaaniset yhdisteet voidaan jakaa kiehumispisteensä perusteella taulukossa 1 lueteltuihin ryhmiin.

**Taulukko 1.** Sisäilmassa olevat orgaanisten yhdisteiden ryhmät. /4, 136/

Ryhmän englanninkielinen lyhenne	Ryhmä	Kiehumispiste, °C
VVOC	Erittäin haihtuvat yhdisteet	>0...50–100
VOC	Haihtuvat yhdisteet	50–100...240–260
SVOC	Puolihaihtuvat yhdisteet	240–260...380–400
POM	Hiukkasmainen orgaaninen aines*	<380

\*Asumisterveys oppaassa POM on suomennettu "hiukkasiin sitoutuneet yhdisteet", joka on mielestäni virheellinen käsite.

Koska sisäilmassa olevien erilaisten epäpuhtauksien lähteet ovat keskenään hyvin erilaisia, niitä on vaikea verrata keskenään. VOCien lisäksi epäpuhtautena sisäilmasta löytyy mm. partikkeleita ja biologisista lähteistä tulleita hiukkasia. Lähteitä on mm.:

- ihminen itse (metaboliatuotteet ja hilse)
- tupakanpoltto, takanpoltto tms.
- harrastukset, joissa käytetään pölyäviä tai kemikaaleja haihduttavia aineita
- rakenne- ja pintamateriaalien rappeutuminen
- mikrobikasvustot kosteilla pinnoilla, rakenteissa, kasvimullassa, ruoka-aineissa
- uudet pinnat, materiaalit ja kalusteet (haihtuvat liuotteet sekä muovin raaka-aineiden monomeerit)
- radon. /3/

VOC-päästöjen vaikutuksia terveyteen on kuitenkin vaikea arvioida tarkasti, sillä yksittäisten yhdisteiden normaaleja pitoisuuksia sisäilmassa ei ole vielä määritetty eikä esimerkiksi yhdisteiden yhteisvaikutuksia tunneta. Melko pienien pitoisuuksien vuoksi yksittäisiä haittaa aiheuttavia yhdisteitä on vaikea tunnistaa, vaikka se olisi hyvin tärkeää. Sisäilmasta otetuista näytteistä on myös lähes mahdotonta selvittää yhdisteiden alkuperä. Pitoisuudet voivat vaihdella vuodenaikojen, vuorokaudenaikojen tai muista tekijöistä johtuen, mikä tulisi ottaa huomioon mittauksia tehtäessä. /4, 137–138/

### **3.2 Sick building syndrome, SBS**

WHO on määritellyt SBS:n oikeaksi taudiksi. Usein sitä pidetään työperäisenä ärsytysoireita aiheuttavana sairautena, joka vaivaa varsinkin moderneissa toimistoissa työskenteleviä. Oireet ovat usein vähäisiä, mutta vaikuttavat hyvin paljon työkykyyn, mm. päänsärkynä, keskittymisvaikeuksina ja väsymyksenä. Sairauden toteamista vaikeuttaa se, että kaikkia sen oireita ei vielä tunneta ja niitä voi olla vaikea yhdistää sairauteen. /5/

## 4 MATERIAALIANALYYSIMENETELMÄT

Täysin vastaavaa tutkimusta ei ole tehty aiemmin. Uusien rakennusmateriaalien emissioita yleensä tutkitaan joko sisäilmanäytteillä, pienikammio menetelmällä tai nk. FLEC-tekniikalla (Field and Laboratory Emission Cell). FLEC-tekniikkaa on käytetty VTT:n sisäilman laatua ja rakenteiden emissioita uusissa asuinrakennuksissa käsittelevässä tutkimuksessa /6/. Samaa tekniikkaa hyödynnetään myös ISO 16000–10 –standardissa, jota käsitellään myöhemmin /7/. Markes on myös hiljattain valmistanut Micro-Chamber ( $\mu$ -CTE<sup>TM</sup>)-laitteen, jolla on mahdollista testata jopa kuusi näytettä kerrallaan /8/. Laitetta markkinoidaan esimerkiksi laadunvalvontalaboratorioiden käyttöön nopeaan laadunvarmistukseen. Uusien rakennus- ja sisustustuotteiden emissioiden tutkimiseen on olemassa menetelmä standardissa ISO 16000. Kuitenkaan standardia ei voida käyttää suoraan näissä mittauksissa, sillä standardin mukaan näytteet käsitellään ja niiden emissiot kerätään eri tavalla. Standardimenetelmän työläyden vuoksi, on tarkoitus kehittää korvaava menetelmä.

Suomessa Arja Hirvonen on vuonna 1991 tutkinut huonepölystä suoralla termodesorptiolla vapautuvia yhdisteitä, mutta menetelmät ja näytteet poikkeavat toisistaan melko paljon /9/. Myös muita huonepölyyn kohdistuneita tutkimuksia on tehty aiemmin, mutta yleensä niissä on käytetty huomattavasti korkeampia lämpötiloja tai muuten ratkaisevasti erilaisia menetelmiä /10//11/.

### 4.1 Käytetyt menetelmät

Näytteiden analysointiin löytyy ohjeita standardeista ISO 16000 ja ASTM D 5116–97 sekä Markesin tuottamasta materiaalista. Valmiille menetelmälle suoralla desorptiolla ei löydy standardia tai täydellisiä menetelmäohjeita, vaikka Markesin menetelmäohjeissa on ohjeet miten suora desorptio on mahdollista toteuttaa. Näissä ohjeissa ei kuitenkaan neuvota tarkemmin menetelmän käytöstä tai anneta ohjeita tulosten luotettavuuden tarkkailuun.



Menetelmien vertailu on melko vaikeaa, sillä ne eivät sisällä yhtäläisiä parametreja. Tärkeimmät joistakin ohjeista pois jääneet parametrit koskevat kammion kokoa sekä mittauksen vaatimaa aikaa.

#### **4.1.1 ISO 16000**

ISO standardi sisältää kaksi erillistä ohjetta materiaalien emissioiden testaamiseen. Menetelmät ovat hitaita, sillä ne kestävät vähintään 72 tuntia, viimeinen näyte otetaan 28 päivän kuluttua aloittamisesta. Näytteet kerätään astiasta adsorbenttiputkiin, jotka analysoidaan TD-GC-MS-laitteella.

Ensimmäinen ohjeista on nimeltään ”Indoor air. Part 9: Determination of the emissions of volatile organic compounds from building products and furnishing. Emission test chamber method”. Menetelmässä näytteenotto suoritetaan asettamalla tietyn kokoinen näyte lasiseen tai teräksiseen kammioon. Kammion ilman kierto tulee olla hallittua. Adsorbenttia sisältävä putki liitetään toiseen kammion ilmarei’istä ja sen läpi imetään tietty tilavuus ilmaa, joka on kiertänyt näytekammiossa. Sisään tulevaa ilmaa voidaan tarvittaessa puhdistaa esimerkiksi aktiivihiihellä. Näytettä säilytetään vähintään 72 tuntia astiassa, jolloin sen emissiot täyttävät ilmatilan. Näyte voidaan poistaa mitta-astiasta tarvittaessa, mutta ennen uutta mittausta tulee näytteen olla astiassa vähintään 72 tuntia. Ohjeessa ei ole annettu tietoja sopivasta kammion koosta. /12/

Toinen ohje on ”Indoor air. Part 10: Determination of the emissions of volatile organic compounds from building products and furnishing. Emission test cell method”. Tässä menetelmässä näyte otetaan erikseen tätä menetelmää varten kehitetyllä laitteella, FLECillä. Sileille pinnoille laite voidaan asentaa suoraan näytepinnalle, muut näytteet voidaan asentaa erillisen näyteastian avulla. Toimintaperiaate on sama kuin kammiossa, mutta mittakaava on pienempi. Jos näyte poistetaan laitteesta mittausten välillä, tulee näytettä pitää vähintään 24 tuntia mittausrääteläksessä ennen näytteenottoa. /7/

Molemmissa menetelmissä tulee huolehtia siitä, ettei laitteeseen pääse ympäröivää ilmaa. Tämä on mahdollista varmistaa hieman ympäristöä korkeammalla ilman-

paineella sekä esimerkiksi aktiivihiilisuodattimella ilman sisäänottoaukossa. Standardeissa on myös tarkat vaatimukset ilmankosteudelle, lämpötilalle, ilmanvaihdolle, virtaukselle sekä näytteen koon ja näyteastian kokojen suhteelle.

Näytteenotossa tulee huolehtia, että ilma pääsee kiertämään astiassa. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää myös erilaisia tuulettimia. Kuitenkin kaikkien mitta-astiaan laitettavien laitteiden tulee olla puhtaita ja vähän emittioivia. /7/ /12/

#### **4.1.2 ASTM**

ASTM on amerikkalainen standardoimisjärjestö, mutta sen standardit ovat kansainvälisiä. D 5116–97 sisältää ohjeet kammionmenetelmällä tehtävään emissiomittaukseen.

Menetelmä on hyvin samankaltainen ISO 16000–9 -standardin kanssa. Tarvittava laitteisto koostuu testikammioista, puhtaan ilman tuotantolaitteesta, ohjaus- ja valvontalaitteista, näytteenottimesta sekä analyysilaitteista. Kammion tulee olla kemiallisesti inerttiä materiaalia, jotta se ei vaikuta mittaustuloksiin. Kooltaan kammio on muutamasta litrasta 5 m<sup>3</sup>:iin. Standardissa ei ole ohjetta, miten kauan näytteen tulisi olla kammiossa ennen näytteenottoa. Näytteen siirtämisestä adsorbenttiputkiin ei myöskään ole kovin tarkkoja ohjeita. /13/

#### **4.1.3 ECA Report No. 8**

European Concerted Action on julkaissut vuonna 1991 oppaan “Report No. 8. Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers”. Opas sisältää ohjeet pienessä kammiossa tehtäviin mittauksiin. Kammioiden koko vaihtelee muutamasta litrasta 1 m<sup>3</sup>:iin, 1–10 m<sup>3</sup>:ä on ”normaali” kammion koko ja yli 10 m<sup>3</sup>:ä olevat kammiot ovat isoja. Ohjeessa käsitellään myös lyhyesti ns. mikrokammioita, joiden tilavuus on millilitroja. Mikrokammioilla tehtävät mittaukset ovat hyvin karkeita ja niiden luvataan olevan vain suuntaa antavia.

Ohjeessa on kerrottu miten tutkimus tulee toteuttaa ja millaisia vaatimuksia se asettaa laitteistolle ja ympäröiville olosuhteille. Muuten työohje on hyvin saman-

kaltainen ASTM D 5116–97 -ohjeen kanssa, eikä tässäkään kerrota kuinka kauan näytettä tulisi pitää kammiossa ennen näytteenottoa. /14/

#### **4.1.4 Markes Thermal Desorption Technical Support**

Laitevalmistaja Markes on tehnyt useita ohjeita laitteidensa käyttöön. Ohjeet ovat ladattavissa rekisteröityneille käyttäjille valmistajan Internet-sivuilla. Ohjeet esittelevät hyvin laajasti erilaisia käyttömahdollisuuksia menetelmälle, esim. sisustusmateriaalien, ruoan sekä huonekalujen emissioiden tutkiminen. Valmistajan mukaan suora desorptio tarjoaa hyvän vaihtoehdon liuotinuutolle.

Useassa ohjeessa on neuvottu kuinka suora desorptio tehdään, mutta missään ei kiinnitetä huomiota mittauksen oikeellisuuden tarkasteluun tai standardisuurien käyttämiseen. /15/

#### **4.2 M1-päästöluokitus**

Luokituksen tarkoituksena on edistää rakennusmateriaalien turvallisuutta tutkimalla primääriemissioita. Suomessa Rakennustietosäätiö vastaa uusien materiaalien M1-luokituksesta. Valmistaja tai maahantuoja testauttaa tuotteensa akreditoidussa, Rakennustietosäätiön vahvistamassa laboratoriossa, jonka jälkeen sille voidaan hakea luokitusta.

Tuotteista tutkitaan neljän viikon kuluttua valmistuksesta seuraavat asiat:

- haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (TVOC) kokonaisemissio
- formaldehydin (HCHO) emissio
- ammoniakkin ( $\text{NH}_3$ ) emissio
- IARC:n luokittelun mukaisten luokkaan 1 kuuluvien karsinogeenisten aineiden emissio
- haju.

Luokitus on voimassa kolme vuotta, jolloin yrityksellä on oikeus käyttää M1-merkkiä tuotteen markkinoinnissa. Jos kolmen vuoden kuluttua tuotteen ominai-

suudet eivät ole muuttuneet, voidaan luokitus myöntää kerran uudelleen ilman testausta. /16/

Rakennustietosäätiö on julkaissut yhdessä VTT:n ja Helsingin yliopiston kanssa ohjeen rakennusmateriaalien testaukseen. Ohje pohjautuu CEN prEN 13419 part 1-3 -standardeihin, jotka taas vastaavat ISO 16000 -sarjan standardeja.

Ohjeessa on annettu tarkat määräykset näytteenotosta, kuljetuksesta, näytteen valmistelusta sekä testaamisesta. Ohjeessa on myös formaldehydin ja muiden aldehydien määrittämisestä. /17/

## 5 MENETELMÄKEHITYS

### 5.1 Laitteisto ja sen toiminta

Laboratoriossa on käytössä Markesin ja Agilentin valmistama laitteisto, joka sisältää termisen desorption, kaasukromatografian sekä massaspektrometrin. Kuvassa 1 esitetty laitteisto on yhdistetty tietokoneeseen, jonka avulla tuloksia voidaan tutkia. Tietokoneohjelmisto sisältää laajat kirjastot, joiden avulla yhdisteet tunnistetaan.



**Kuva 1.** Laitteisto

Näyte asetetaan automaattiseen näytteenottajaan, joka siirtää sen termiseen desorptioon. Heliumkaasu virtaa näytteen läpi samalla lämmittäen sitä. Lämmön ansiosta näytteestä haihtuu yhdisteitä, jotka kulkevat kaasun mukana nk. kylmäloukkoon, jossa näyte jäähdytetään nopeasti. Kylmäloukosta näyte kuljetetaan analysoitavaksi kolonniin. /18/

Kylmäloukon tarkoituksena on konsentroida näytteen yhdisteet. Desorption aikana näyte laimenee. Kun koko näyte on kerätty kylmäloukkoon, se lämmitetään nopeasti, jolloin yhdisteet vapautuvat kaikki samaan aikaan.

Ensin näyte kulkeutuu kaasukromatografian kolonnin läpi, joka erottelee näytteen yhdisteitä niiden ominaisuuksien mukaan. Tämän jälkeen laite rekisteröi yhdisteiden retentioajat, eli sen kuinka nopeasti yhdisteet ovat kulkeutuneet kolonnin läpi. Seuraavaksi näyte menee massaspektrometrin ionisaattoriin, joka hajottaa yhdisteet massafragmenteiksi, jotka erotellaan ionin massan perusteella /19, 116–117/. Laitteisto siirtää näytteen tiedot tietokoneelle, jolla saatuja kromatogrammeja ja massaspektrejä voidaan analysoida. Tietokoneella on käytössä laajoja kirjastoja, joiden avulla näytteiden yhdisteet saadaan tunnistettua.

Käytössä oleva laitteisto koostuu seuraavista yksiköistä:

- Agilent 6890 Series GC System
- Agilent 5973 Network Mass Selective Detector
- Markes UNITY thermal desorber
- Markes ULTRA TD (autosampler)
- Markes TC-20 tube conditioner
- Kolonni: HP-ULTRA 2, pituus 50 m, halkaisija 0,2 mm, film 0,33 µm

Näytteiden analyysiohjelma sisältää seuraavat asetukset:

- Column flow: 1 ml/min
- Split flow during tube desorb: 0 ml/min
- Split flow during trap heat: 5 ml/min
- Desorb flow: 30 ml/min
- Split ratio: 6:1
- Desorb time: 10 min
- Desorb temperature: 225 °C
- Trap low: –10 °C
- Trap high: 320 °C
- Trap hold: 5 min

## 5.2 Näytteenotto ja näytteiden käsittely

Näytteet on otettu erilaisista kohteista, joista osaa on remontoitu home- tai kosteusvaurioiden vuoksi. Koska näytteet on otettu jo ennen tämän työn tekemistä, näytteenottoon ei tässä työssä kiinnitetä tarkempaa huomiota.

Näytteet on säilytetty jääkaapissa tai pakastimessa suljettuna muovipusseihin. Näytettä otetaan tefloniseen sisusputkeen (teflon liner) noin 30 mg ja sitä pyritään käsittelemään vain puhtailla työkaluilla, esimerkiksi pinseteillä ja spaattelilla, välttämällä käsikontaktia. Ihosta saattaa tarttua näytteisiin erilaisia rasvoja tai muita yhdisteitä, joilla voi olla vaikutusta näytteestä saatuun emissioprofiiliin.

## 5.3 Standardisuora

Standardisuora valmistetaan erillisten ohjeiden mukaan ja sen valmistukseen ja käyttöön ei kiinnitetä tässä opinnäytetyössä tarkempaa huomiota. Standardisuora sisältää aina tolueenia sekä muita kulloisenkin analyysin kannalta tärkeitä orgaanisia yhdisteitä, jotka on liuotettu metanoliin. Laboratoriossa on käytössä 5-portainen kolmen rinnakkaisen näytteen standardisuora.

Yhdisteiden pitoisuuden laskemiseen tarvitaan standardisuoran kulmakerrointa, joka lasketaan tolueenin pitoisuuksista.

## 5.4 Suora desorptio

Aluksi työn tarkoituksena oli kehittää menetelmä, jolla pystyttäisiin saamaan suora desorptio näytteestä 50 asteen lämpötilassa. Tässä menetelmässä näyte sijoitettiin tefloniseen sisusputkeen puhtaan lasivillan väliin. Sisusputki asetettiin tyhjiin teräksiseen näyteputkeen. Näyte analysoitiin suoraan tästä putkesta.

Menetelmän validointi sekä tulosten vertailu osoittautui vaikeaksi, sillä mittausten tarkkuutta valvovan standardisuoran näytteet ovat nestemäisiä, ja ne injektoidaan adsorbenttia sisältävään putkeen. Tällöin standardisuora tulee mitata eri ohjelmalla kuin näytteet, eikä emissioita pysty määrittämään kvantitatiivisesti, vaan tulos on kvalitatiivinen, joka kertoo ainoastaan näytteen sisältämät yhdisteet.

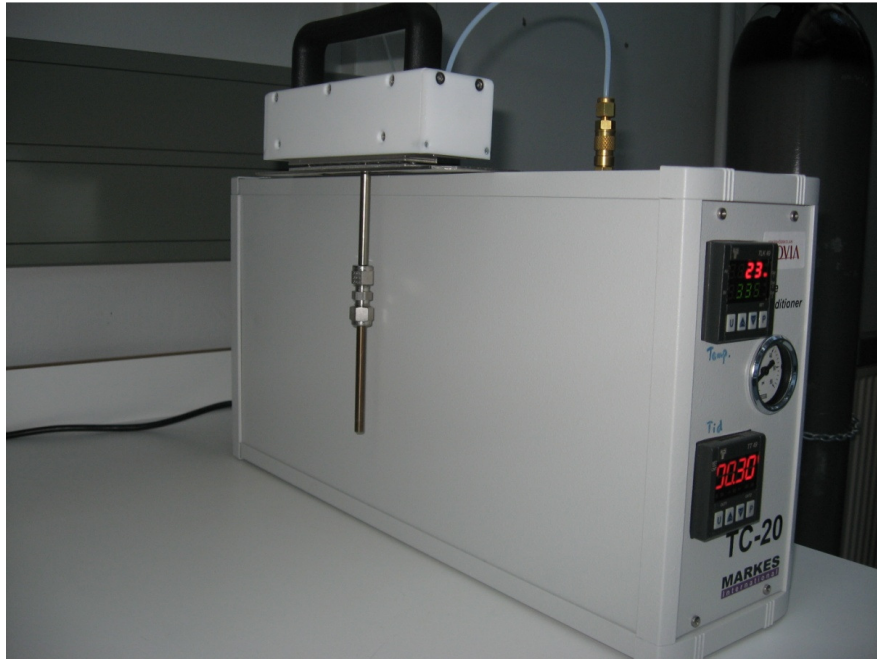
## 5.5 Putkikammionmenetelmä

Työn aikana kehitettiin uusi analyysimenetelmä, jossa adsorbenttiä sisältäviä putkia käytetään myös materiaalinäytteiden määrittämisessä. Menetelmän kehittämisessä käytettiin hyödyksi olemassa olevia standardeja poimimalla sieltä joitakin tarvittavia tietoja. Standardien täydellistä noudattamista ei koettu tarpeelliseksi, sillä ne eivät olleet sellaisenaan sopivia projektin tarpeisiin. Suurimmaksi ongelmaksi koettiin standardoitujen menetelmien vaatima pitkä aika sekä kammion vaatimukset. Aiemmin laboratoriossa on yritetty validoida menetelmä, joka perustuu tarkasti ISO 16000-9 –standardiin, mutta se epäonnistui kammion liian suurien taustapitoisuuksien vuoksi.

Materiaalinäyte ladataan teflonisen sisusputken avulla teräksiseen näyteputkeen, mutta tämän putken läpi johdetaan puhdasta typpeä, joka siirtää emissiot adsorbenttiä sisältävään putkeen. Näin voidaan mitata näytteet ja standardit samalla analyysiohjelmalla, jolloin tulosten seuranta ja rinnakkaisten näytteiden kvantitatiivinen vertailu on mahdollista. Menetelmä vastaa mikrokammionmenetelmiä, mutta tässä reaktioaika on lyhyempi.

Uudessa menetelmässä hyödynnetään Markesin valmistamaa näyteputkien puhdistuslaitetta (kuva 2). Yleensä laitteeseen asetetaan puhdistettavat putket ja niiden puhdistus suoritetaan 335 asteessa 30 minuutissa. Samalla putkien läpi kulkee typpeä nopeudella 100 ml/min. Käytettäessä laitetta desorptioon ja adsorptioon putket liitetään toisiinsa sitä varten tarkoitetuilla liitântäkappaleilla ja materiaalinäytteen sisältävä putki asennetaan ensimmäisenä laitteeseen. Tämän jälkeen tyyppi virtaa 100 ml/min nopeudella molempien putkien läpi ja siirtää materiaalin emissiot Tenax TA -adsorbenttiä sisältävään putkeen. Siirtoon käytetty aika on 30 minuuttia, jonka jälkeen putket ovat valmiita testattaviksi. Tällä menetelmällä pystytään käsittelemään jopa 7–9 näytettä kerrallaan.





**Kuva 2.** Puhdistuslaitteen käyttö.

## 5.6 Menetelmän validointi

Validoinnilla on tarkoitus osoittaa laboratoriomenetelmällä saatujen tulosten tarkkuus. Tarkkuus voidaan määrittellä, jos tiedetään systemaattinen virhe sekä satunnaisvirhe. Näiden avulla voidaan laskea myös kokonaisvirhe. Satunnaisvirheeseen voidaan vaikuttaa huolellisella työskentelyllä sekä muuttumattomilla olosuhteilla. Satunnaisvirhe saadaan laskettua tekemällä riittävästi toistoja ja laskemalla näistä keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta. Näiden arvojen avulla voidaan myös määrittellä kahden rinnakkaisen tuloksen erotuksen maksimisuuruus.

Tärkeitä arvoja on myös keskihajonta (s) ja suhteellinen keskihajonta (rsd), jotka saadaan laskettua yksittäisistä havaintoarvoista ( $x_i$ ).

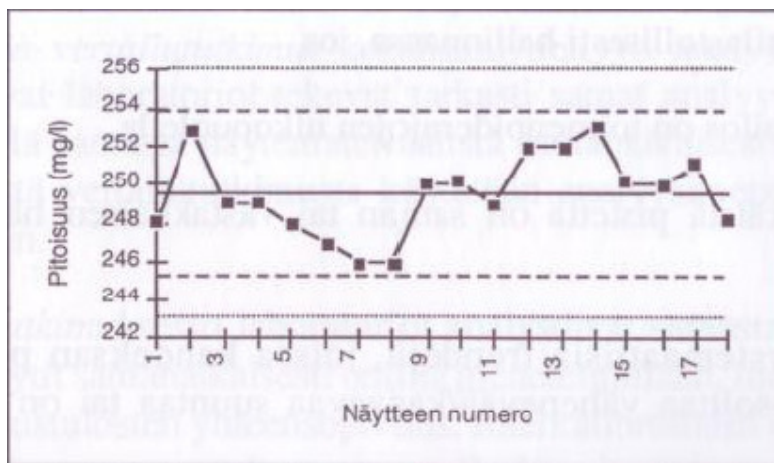
$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{n-1} \quad /19, 31/ \quad (1)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad /19, 31/ \quad (2)$$

Validointi suoritetaan tutkimalla itse tehty näyte, joka sisältää 20 ng/μl tolueenia, asetofenonia sekä n-propyylibentseeniä. Itse tehdystä validointiliuoksesta analysoidaan kolme rinnakkaista näytettä, joiden suhteellisen keskihajonnan tulee olla alle 10 %. /20/ Menetelmän tarkkailussa käytetään apuna myös valmistajalta tilattuja ns. CRS-putkia. Putket sisältävät tolueenia (20,4 ng), n-propyylibentseeniä (19 ng) sekä asetofenonia (19 ng).

### 5.7 Valvontakortti

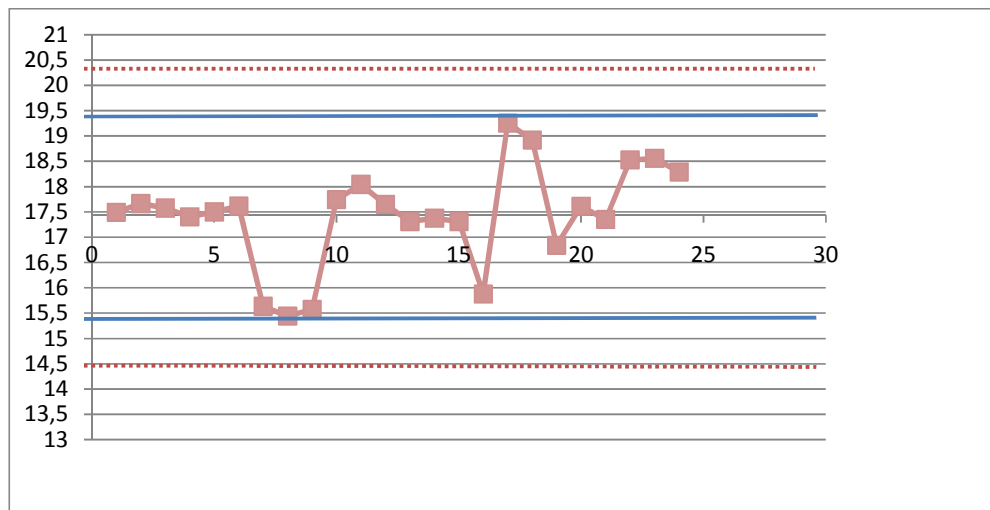
Laboratorion sisäistä laadunvalvontaa hoidetaan erilaisilla valvontakorteilla. Valvontakortti sisältää keskiviivan, hälytysrajat sekä toimenpiderajat. Yleisin on x-kortti (kuva 3), jonka keskiviivaksi otetaan joko varmennetun näytteen tunnettu pitoisuus tai rinnakkaisten näytteiden pitkäaikainen keskiarvo. X-kortissa yksittäismittauksissa hälytysrajat ovat 2s:n ja toimenpiderajat 3s:n päässä keskiviivasta. Jos mittauksen tulokset menevät toimenpiderajojen yli, kaksi peräkkäistä pistettä ylittää hälytysrajan tai havaitaan systemaattisia trendejä, ei systeemi ole tilastollisesti hallinnassa.



**Kuva 3.** X-kortti eli ”ominaisuuskortti”. /19, 37/

Muita valvontakortteja on R-kortti, jonka keskiviivana on rinnakkaisten määritysten erotus, r-kortissa taas keskiviivana käytetään rinnakkaisten määritysten keskiarvoa. D-kortissa taas keskiviivana on lisätyn analyytin takaisinsaanto. /19, 36–38/

Laboratorioon on tarkoitus kehittää valvontakorttijärjestelmä valvomaan mittaus-  
ten tarkkuutta. Valvontakortissa käytetään keskiviivana standardisuorassa olevan  
tolueenin pitoisuuksien keskiarvoa, jonka pitäisi olla 17,4 ng/μl. Kuvassa 4 ole-  
vassa esimerkissä 24 mittauksen (ajalla 11.10.2010–26.04.2011) mukaan laskettu  
keskiarvo oli 17,44 ng/μl. Hälytysrajat ovat 15,445 ng/μl sekä 19,432 ng/μl ja  
toimenpiderajat ovat 20,428 ng/μl sekä 14,451 ng/μl.



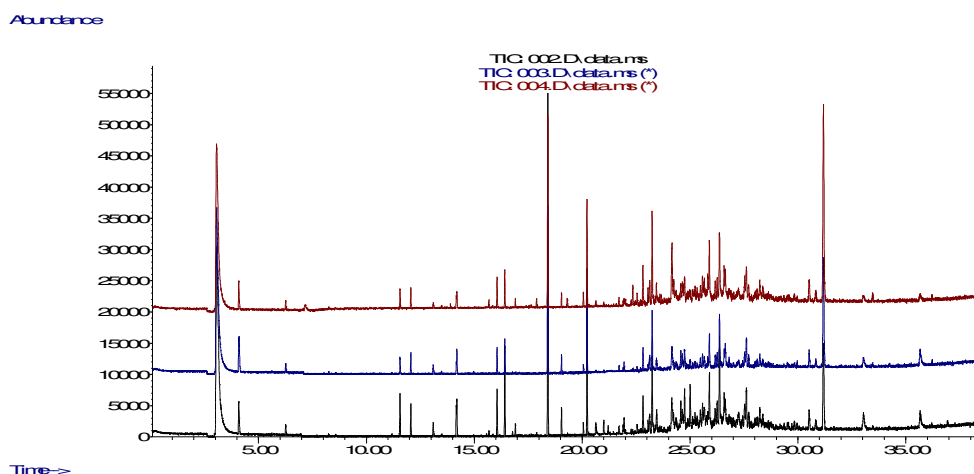
**Kuva 4.** Valvontakortti

## 6 TULOKSET

Työn aikana tehtiin noin 200 mittausta. Suurin osa näytteistä analysoitiin useita kertoja, aluksi käyttäen suoraa desorptiota ja sen jälkeen putkikammio-menetelmää. Näytteinä käytettiin kipsilevyä, erilaisia eristevilloja sekä lastulevyä.

### 6.1 Suora desorptio

Aluksi testaaminen aloitettiin kokeilemalla erilaisia desorptiolämpötiloja, kylmäloukon lämpötiloja sekä desorptio- ja jakovirtauksia (desorpt flow, split flow). Kokeilujen jälkeen päädyttiin käyttämään samoja virtauksia kuin sisäilmanäytteiden analysoinnissa käytetään, jotta analyysit voitaisiin tehdä samalla kertaa. Muuten virtauksia jouduttaisiin muuttamaan manuaalisesti aina analyysien välillä. Lämpötilaksi valittiin 50 °C, joka oli alin mahdollinen lämpötila, kylmäloukon lämpötilaksi valittiin –10 °C, jota käytetään myös sisäilmanäytteiden analyysissä.



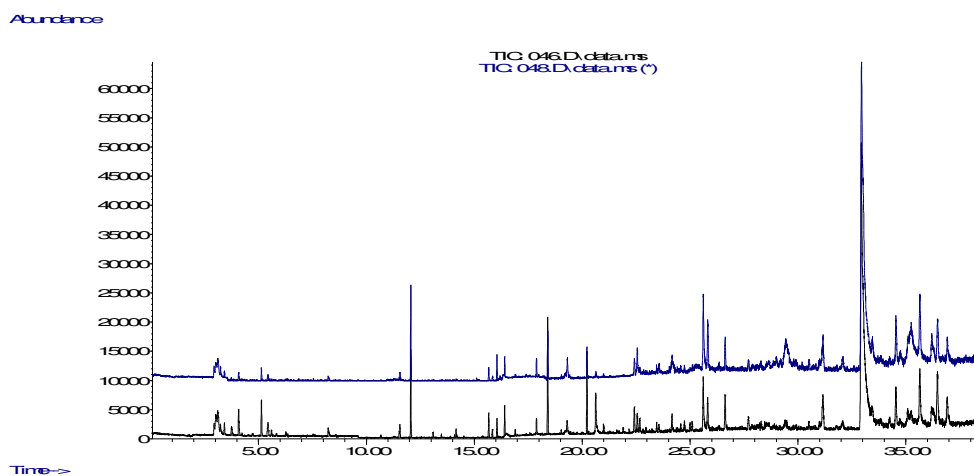
**Kuva 5.** Suora desorptio eristevillasta, kolme rinnakkaista näytettä.

Suoralla desorptiolla tehdyistä näytteistä yhdisteet erottuivat hyvin ja kromatogrammit olivat edustavia (kuva 5). Koska näytteet olivat vain kvalitatiivisia, päädyttiin paremman menetelmän kehittämiseen. Jos halutaan tietoa vain näytteiden sisältämistä yhdisteistä, suora desorptio on soveltuva tapa testata materiaaleja.

## 6.2 Putkikammion menetelmä

Tämän opinnäytetyön aikana kehitetyllä putkikammion menetelmällä saatiin semi-kvantitatiivisia tuloksia, jotka vastasivat projektin tavoitteita. Liitteessä 2 sivulla 1 on esitetty rinnakkaisten eriste villanäytteiden kromatogrammit, sivulla 2 on lastulevynäytteiden kromatogrammit sekä sivulla 3 kipsilevynäytteiden kromatogrammit. Sivulla 4 on esitetty tyhjän putken eli ns. nollanäytteen kromatogrammi. Silmämääräinen analyysi on vaikeaa ja tulosten tulkintaa varten tarvitaan tietokoneohjelmisto sekä laajat yhdistekirjastot. Y-akselilla oleva abundanssi on suhteellinen määrä, joten eri kuvaajissa olevia kromatogrammeja ei voida verrata suoraan keskenään eikä piikin korkeudesta voida arvioida yhdisteen pitoisuutta näytteessä. Kuten kuvista voi huomata, iso osa näytteiden kromatogrammeissa olevista piikeistä näkyvät myös nollanäytteen kromatogrammissa. Tästä voidaan päätellä, että osa piikeistä tulee systeemistä, eli kolonnista, Tenax TA -putkista tai mahdollisesti ympäröivästä ilmasta. Tämän vuoksi on tärkeää näytteitä analysoidessa mitata myös nollanäyte, jolloin näytetausta saadaan selville. Kromatogrammeja analysoidessa nollanäytettä ja rinnakkaisia näytteitä arvioidaan päällekkäin.

Uusi menetelmä kehitettiin, koska analyysi oli vajavainen suoralla desorptiolla. Kehittely aloitettiin analysoimalla samaan aikaan sekä suoralla desorptiolla sekä putkikammion menetelmällä (kuva 6).



**Kuva 6.** Mustalla putkikammio-näyte, sinisellä suora desorptio -näyte.

Taulukossa 2 on esimerkki informaatiosta, jota näytteistä voidaan tulkita Excel-ohjelman avulla.

**Taulukko 2.** Kolmen rinnakkaisen kipsilevynäytteen tuloksia.

RT	Name	Cas nr.	Qual	Filname	Amount	Area
15,67	Benzaldehyde (CAS) \$\$ Phenylme	000100-52-7	90	004.D	0,750769	115930
15,67	Benzaldehyde (CAS) \$\$ Phenylme	000100-52-7	9	001.D	0,590487	91180
15,67	Benzaldehyde (CAS) \$\$ Phenylme	000100-52-7	83	010.D	0,855286	132069
20,22	Decanal (CAS) \$\$ n-Decanal \$\$	000112-31-2	91	004.D	4,325959	667993
20,22	Decanal (CAS) \$\$ n-Decanal \$\$	000112-31-2	91	001.D	3,941981	608701
20,22	Decanal	000112-31-2	91	010.D	5,057423	780942
16,41	Octanal (CAS) \$\$ n-Octanal \$\$	000124-13-0	83	004.D	1,138503	175802
16,41	Octanal (CAS) \$\$ n-Octanal \$\$	000124-13-0	43	001.D	1,419292	219160
16,41	Octanal (CAS) \$\$ n-Octanal \$\$	000124-13-0	64	010.D	1,64225	253588
18,4	Nonanal (CAS) \$\$ n-Nonanal \$\$	000124-19-6	91	004.D	5,343179	825067
18,4	Nonanal	000124-19-6	91	001.D	5,852521	903717
18,4	Nonanal (CAS) \$\$ n-Nonanal \$\$	000124-19-6	90	010.D	6,734903	1039970

Taulukosta 2 voidaan lukea näytteiden nimet, CAS-numerot, retentioajat, määrät sekä tunnistustarkkuudet (Qual).

### 6.3 Validointi

Taulukossa 2 on esitetty validoinnissa saadut tulokset. Validointi suoritettiin valmistamalla liuos, joka sisälsi 20 ng/μl toluenia, n-propyylibentseeniä sekä asetofenonia. Aineet oli liuotettu metanoliin ja liuos valmistettiin samoin kuin standardisuora, eli ne injektointiin puhtaisiin Tenax TA -putkiin. Validointiliuoksesta otettiin kolme rinnakkaista näytettä, jotka analysoitiin samalla ohjelmalla kuten putkikammion menetelmän näytteet. Rinnakkaisten näytteiden suhteellisen keskihajonnan tulee olla alle 10 %.

**Taulukko 2.** Validointiliuoksen analyysin tulokset.

	ng	Pinta-ala
1. näyte, tolueeni	19,590	4580310
2. näyte, tolueeni	19,939	4661990
3. näyte, tolueeni	20,171	4716240
Suhteellinen keskihajonta	<b>1,47 %</b>	
1. näyte, n-propyylibentseeni	22,266	5206100
2. näyte, n-propyylibentseeni	22,636	5292590
3. näyte, n-propyylibentseeni	23,188	5421560
Suhteellinen keskihajonta	<b>2,04 %</b>	
1. näyte, asetofenoni	19,063	4457080
2. näyte, asetofenoni	18,996	4441580
3. näyte, asetofenoni	19,708	4607870
Suhteellinen keskihajonta	<b>2,04 %</b>	

Validointiliuoksen lisäksi analysoitiin CRS-putki. Taulukossa 3 on esitetty CRS-putken analyysin tulokset. Suluissa on merkitty valmistajan sertifioima pitoisuus ja sen sallittu vaihteluväli.

**Taulukko 3.** CRS-putken analyysi.

	ng/μl
Tolueeni	20,44 (20,4 ± 1,0)
Asetofenoni	20,05 (19 ± 0,9)
n-propyylibentseeni	18,96 (19 ± 1,0)

Jatkossa CRS-putkia on tarkoitus mitata vähintään kerran kuukaudessa, jotta laitteiston toimintaa voidaan seurata. Tämän työn aikana laitteistoon tuli pieni vika, joka huomattiin juuri CRS-putkien mittauksen ansiosta. Viasta selvittiin puhdistamalla laitteisto ja vaihtamalla uusi kolonni.

## **7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA ARVIOINTI**

### **7.1 Luotettavuus**

Kosteus- ja homevahinkojen vaikutuksia materiaalien emissioihin on vielä hyvin vaikea tunnistaa. Kohteista otettuja ilmanäytteitä ei ole vielä analysoitu, jotta voitaisiin verrata ilmanäytteiden emissioprofiilia materiaalien emissioprofiiliin. Myös uusiin ja puhtaisiin rakennusmateriaaleihin vertaaminen on hieman hankalaa, sillä materiaalien koostumus on saattanut muuttua sekä erityisesti erilaisten eristevillojen tapauksessa on vaikea tietää, mikä olisi oikea vertailumateriaali. Rinnakkaiset tulokset olivat melko yhteneväisiä, joten voidaan olettaa, että tällä menetelmällä saadut tulokset ovat melko luotettavia. Tutkimusta tulee vielä jatkaa, jotta esimerkiksi valvontakorttijärjestelmä pystytään ottamaan käyttöön kunnolla.

### **7.2 Käyttökelpoisuus**

Materiaalinäytteiden mittaaminen voidaan aloittaa, mutta tuloksiin tulee kiinnittää paljon huomiota ja niiden oikeellisuutta tulee vielä arvioida kriittisesti. Jatkossa tulisi tutkia ilmanäytteet sekä rakennusmateriaalit yhtä aikaa, jolloin voitaisiin tarkastella löytyykö molemmista näytteistä samoja aineita.

### **7.3 Johtopäätökset**

Työn alkuperäinen tarkoitus oli saada tehtyä suora desorptio tutkittavista näytteistä, jotta analyysimenetelmä olisi mahdollisimman helppo ja nopea käytettäväksi rutiinimittauksissa. Tämä kuitenkin ei osoittautunut tarpeiden mukaiseksi, joten kehitettiin uusi osittain olemassa olevia standardeja vastaava mittausmenetelmä. Näytteet mitataan nyt käyttämällä adsorbenttiputkia. Myös standardisuora valmistetaan lähes vastaavalla tavalla, joten näytteiden kvantitatiivinen analyysi on mahdollinen.



## LÄHTEET

- /1/ Kluck. [viitattu 26.4.2011] Saatavilla Internetissä <http://www.novia.fi/kluck>
- /2/ Saarela, Kristina, Villberg, Kirsi, Järström, Helena (2005) PVC:n ja pehmittimien merkitys päästölähteenä. Ympäristö ja Terveys-lehti 36:8. 75–78.
- /3/ Järnström, Helena, Airaksinen, Miimu (2007). Materiaalipäästöt ja niiden terveysvaikutukset. Ympäristö- ja terveyslehti 38:7-8. 30–37
- /4/ Sosiaali- ja terveysministeriö (2009). Asumisterveys opas. Vaasa: Ykkös-Offset Oy.
- /5/ Hughes, Sally S., Holt, Barbara A. (1994) Is sick building syndrome for real? Journal of Property Management: Jul/Aug 1994; 59, 4, 32–34.
- /6/ Järnström, H., Saarela, K. (2005) Sisäilman laatu ja rakenteiden emissiot uusissa asuinrakennuksissa. Espoo: VTT Tiedotteita.
- /7/ ISO 16000–10:2006. Indoor Air. Part 10:Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing. Emission test cell method.
- /8/ Markes Thermal Desorption Accessories & Consumables
- /9/ Hirvonen, Arja (1991). Huonepölyn termodesorptio ja siinä vapautuvat orgaaniset yhdisteet. 73 s. Julkaisematon. Kuopion yliopiston kirjasto.
- /10/ Wolkoff, P., Wilkins, C.K. (1994). Indoor VOCs from Household Floor Dust: Comparison of Headspace with VOCs; method for VOC Release Determination. Indoor Air.
- /11/ Pedersen, E.K., Mathiesen, M., Bjørseth, O., Syversen, T. (1999). Using Thermal Desorption and GC-MS for Analysing Indoor Dust from an Office Building. Indoor Air proceedings, vol 4.
- /12/ ISO 16000–9:2006. Indoor Air. Part 9:Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing. Emission test chamber method.
- /13/ D 5116–97. Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions From Indoor Materials/products. ASTM International
- /14/ European Concerted Action (1991). Report No.8. Guideline for the Characterization of Volatile Organic Compounds Emitted from Indoor Materials and Products Using Small Test Chambers. Luxembourg: Office for Publications of the European Communities.

/15/ Markes. Application Notes. [viitattu 27.4.2011] Saatavilla internetissä: <http://www.markes.com/Downloads/Application-notes.aspx>

/16/ Rakennustietosäätiö. Kuinka haen M1-luokitusta. [viitattu 4.4.2011] Saatavilla Internetissä: <http://www.rakennustieto.fi/index/rakennustieto/rakennusmateriaalienpaastoluokitus/kuinkahaenm1-luokitusta.html>

/17/ Saarela, Kristina, Tirkkonen, Tiina, Björkroth, Marko, Kukkonen, Esko, Seppänen, Olli, Tuomainen, Marianna (2004). Emission Classification of Building Materials: Protocol for Chemical and Sensory Testing of Building Materials. Helsinki. Rakennustietosäätiö RTS.

/18/ Markes. About Thermal Desorption. [viitattu 28.3.2011] Saatavilla Internetissä: <http://www.markes.com/Technical-Zone/About-Thermal-Desorption.aspx>

/19/Jaارينen, Soili & Niiranen, Jukka (2002). Laboratorion analyysitekniikka. 3.-4. Painos. Helsinki: Edita Publishing Oy.

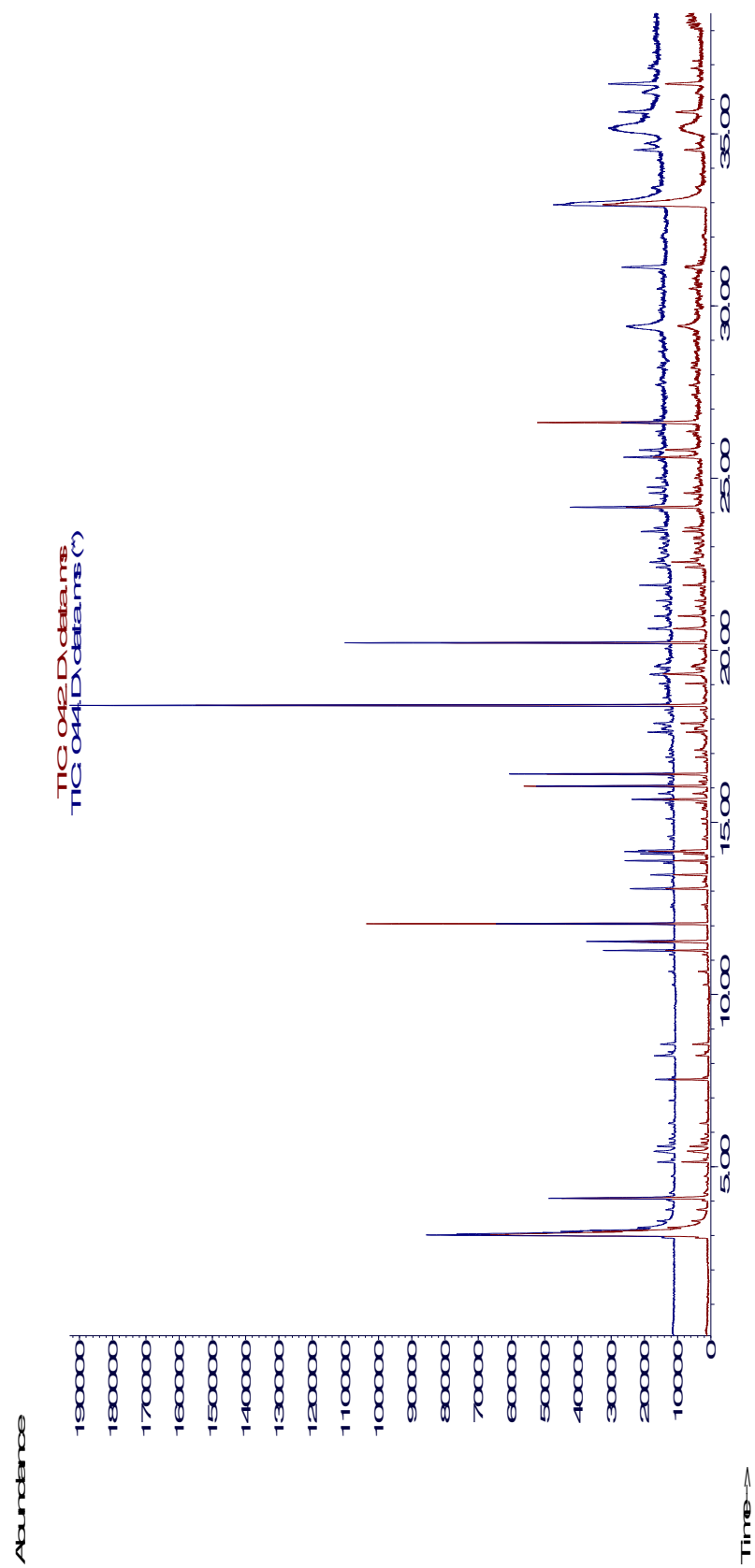
/20/ Woolfenden, E.A. (1998), Technical support document for US EPA method TO-17. Markesin julkaisema ohje.

## **TYÖOHJE MATERIAALINÄYTTEIDEN ANALYSOINTIIN TD-GC-MS-LAITTEELLA NOVIAN LABORATORIOSSA**

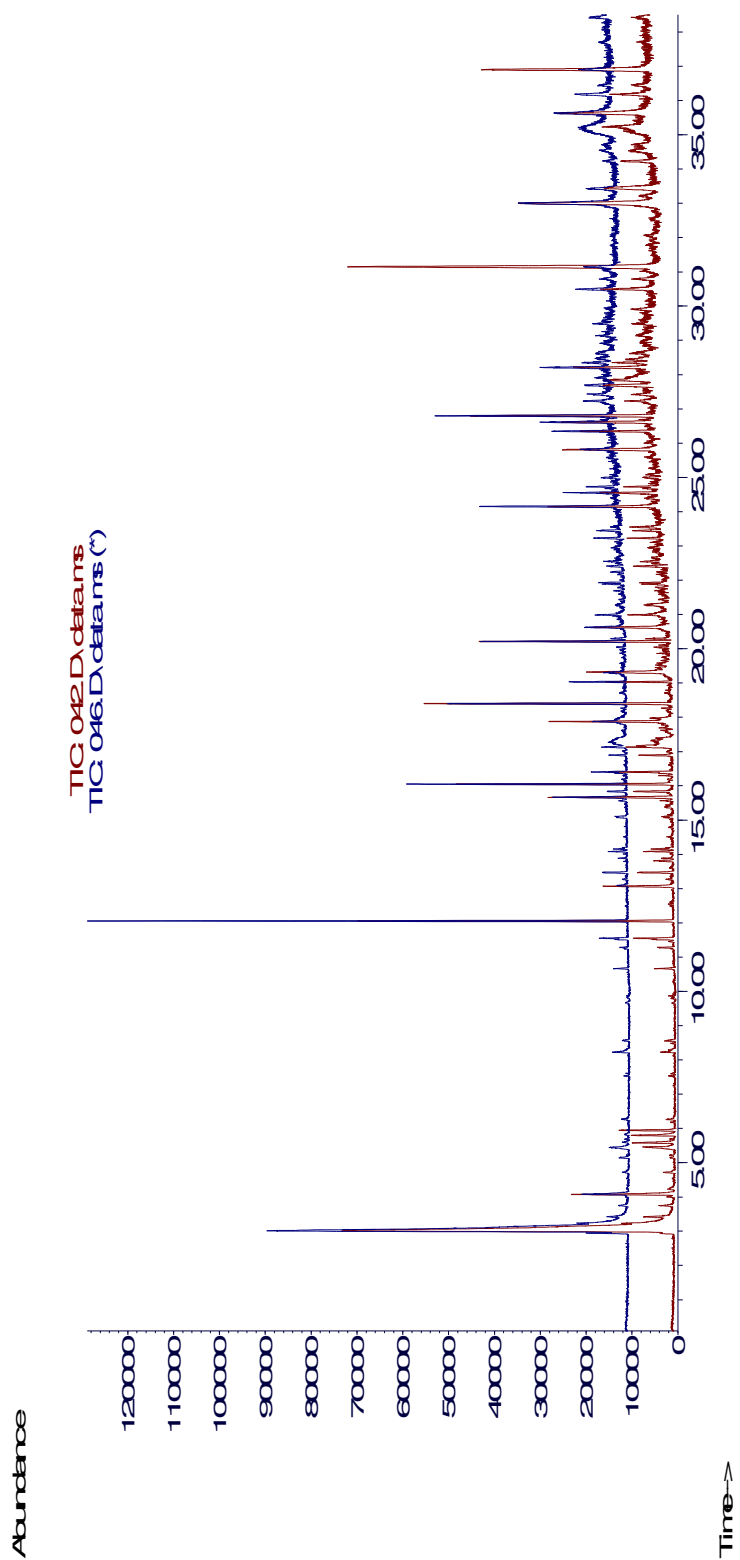
- Massaspektrometrin viritys (autotune) tehdään vähintään kerran viikossa
- Standardisuora tehdään aina virityksen jälkeen
  - 5 pitoisuutta, 3 rinnakkaista näytettä
  - Standardiliuokset valmistetaan erillisen ohjeen mukaan, riippuen analyysistä
  - Standardiliuoksen injektointi Tenax-TA-putkiin:
    - Ennen injektointia liuosta sekoitetaan vielä vähintään kolme kertaa ja ruisku huuhdellaan standardiliuoksessa vähintään kolme kertaa.
    - Putki asetetaan laitteistoon, jossa puhdas helium virtaa sen läpi nopeudella 100 ml/min. Virtauksen voimakkuus varmistetaan virtausmittarilla.
    - Injektoinnin jälkeen ruisku pidetään noin 15 sekuntia putkessa, jonka jälkeen putken annetaan olla vielä 45 sekuntia heliumin huuhdeltavana.
- CRS-putki ja sen 0-näyte analysoidaan standardisuoran yhteydessä vähintään kerran kuukaudessa.
- Tenax-TA -putken tulee puhdistaa aina ennen analyysia Markes-laitteella.
- Tyhjät materiaalinäyteputket voidaan puhdistaa joko Markes-laitteella tai liuottamalla metanolissa.
- Näytteen käsittely ja annostus:
  - Näyte otetaan muutamaa tuntia ennen analysointia lämpenemään huoneenlämpöön.
  - Käsittelyssä käytetään mahdollisimman paljon pinsettejä tai muita puhtaita vähän emittoivia työvälineitä.
  - Pieni tuppo puhdasta lasivillaa asetetaan sisusputken (teflon liner) sisälle. Seuraavaksi lineriin asetetaan noin 30 mg näytettä. Uudella puhtaalla lasivillatupolla suljetaan myös sisusputken toinen pää.
  - Lopuksi sisusputki asetetaan teräksiseen näyteputkeen.

- Näyteputki ja Tenax-TA -putki liitetään yhteen liittimellä ja materiaalinäytteen sisältävä putki laitetaan Markesin puhdistuslaitteeseen.
  - Reaktioaika on 30 min ja typen virtaus on 100 ml/min. Virtaus varmistetaan virtausmittarilla. Virtausta säädetään tarvittaessa kaasupullosta.
- Putket irrotetaan toisistaan ja Tenax-TA -putki laitetaan näytetarjottimeen.
- Näytteet kirjataan tietokoneelle ja aloitetaan analyysi.
  - Käytetään Tenax-metodia.

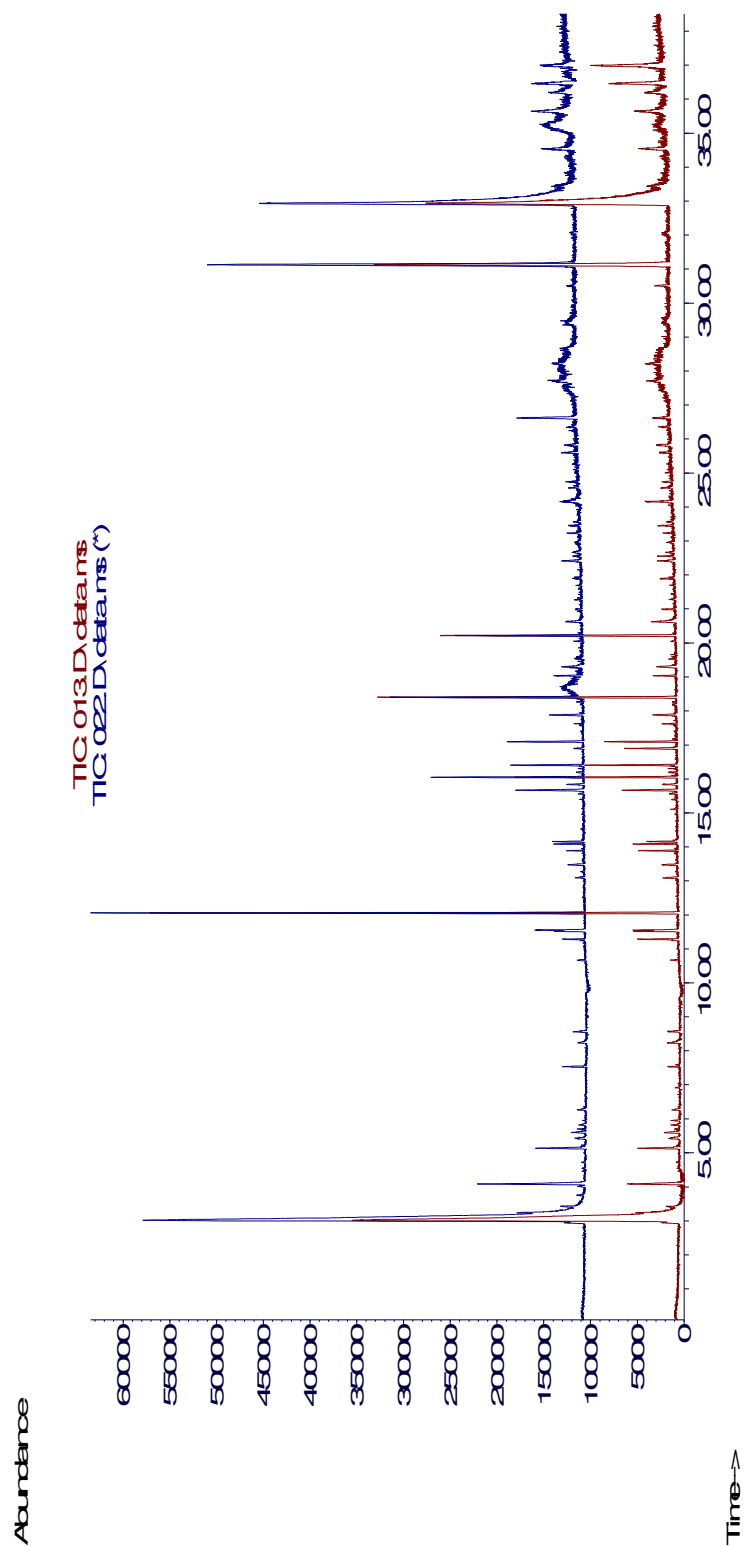
Eristevilla:



Lastulevy:



Kipsilevy:



Nollanäyte:

